



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGKNINGSSKRIFT 56690

C (45) Patentti myönnetty 10 03 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.⁴ C 08 F 212/00 C 08 F 8/14
C 08 F 222/06 C 09 D 3/733

(21) Patentihakemus — Patentansöknin 2041/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 18.07.72
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 18.07.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 27.01.73
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.11.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 26.07.71

30.12.71 Saksan Liittotasavalta-Föbunds-
republiken Tyskland(DE) P 2137239.4,
P 2165491.1 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Deutsche Texaco Aktiengesellschaft, Mittelweg 180, 2000 Hamburg 13,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Dietrich Pirck, Reinbek, Gundolf Fuchs, Meilsen, Gerhard Sachse,
Hamburg, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä esteröintituotteiden valmistamiseksi sekapolymeroimalla -
Förfarande för framställning av förestringsprodukter genom sampolyme-
risation

Keksinnön kohteena on menetelmä esteröintituotteiden valmistamiseksi sekapolymeroimalla 8-12 hiiliatomia sisältäviä vinyyliaromaattisia hiilivetyjä maleiinihappoanhydridin kanssa aromaattisessa hiilivedyssä ja sen jälkeen osittain esteröimällä sekapolymersaatti yksiarvoisilla alkoholeilla ja alkeenioksyloimalla se.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista että sekapolymersaatio suoritetaan 120-175°C:ssa dispergointiaineen läsnäollessa, joka on saatu sekapolymeroimalla (a) isobutyleeni tai styreeni ja (b) maleiinihapon puoliesteri pitkäketjuisten, 12-18 hiiliatomia sisältävien alifaattisten alkoholien seoksen kanssa.

Entuudestaan tunnetaan menetelmiä hydroksyylipolymeerien valmistamiseksi polymeroimalla α, β -tyydyttämättömiä mono- ja dikarbonihappoja tai niiden estereitä ja vinyyliyhdisteitä ja sen jälkeen alkeenioksyloimalla. Minkään tunnetun menetelmän mukaisesti ei kuitenkaan päästä sekapolymeroimalla maleiinihappoa, sen puoli- tai hydroksyyliesteriä ainoana karbonihappokomponenttina vinyyliyhdisteiden kanssa hyytelöityttämättömään hydroksyylipolymeeriin, jolla on riittävä polymeroitumisaste ja sopiva väriluku.

Mikään seuraavasta kolmesta tunnetusta menettelytavasta

Tapa 1: Anhydridi-sekapolymerointi - esteröinti - alkeenioksylointi

Tapa 2: puoliesteröinti - puoliesterisekapolymerointi- alkeenioksylointi

Tapa 3: Puoliesteröinti - alkeenioksylointi - sekapolymerointi

ei tunnettujen menetelmien mukaisesti johda käyttökelpoisiin hartseihin tai ne ovat teknillisesti erityisen vaikeasti toteutettavissa ja sen vuoksi epä-taloudellisia.

Tapa 1:

Maleiinihappoanhydridin ja aromaattisten vinyyliyhdisteiden, etenkin styreenin sekapolymerointi on jo kauan ollut tunnettu ja jopa malliesimerkkinä voimakkaasti vaihtelevasta monomeerijärjestyksestä sekapolymeraatissa. On myös tunnettua, että molekyyliketjujen pituus (sen mittaluvuksi määrätään K-arvo) riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Haluttujen lakkahartsien valmistamiseksi ei tuotteen K-arvo kuitenkaan saa ylittää määrättyä rajaa, koska muuten sekä lopputuotteen, lakkahartsiliuoksen, sitkeys vaadittavassa kuiva-ainepitoisuudessa on liian suuri, eikä anhydridiryhmien kvantitatiivinen esteröityminen liioin enää ole taattu. Aromaattisissa liuksissa voidaan sekapolymerointi tosin suorittaa vielä 125°C:ssa, lisättäessä tyydytettyjä hiilivetyjä jopa vielä 135°C:ssa saostuspolymerointina, ilman että saostuvat polymeeriosaset liimautuvat toisiinsa. Noin 150°C:een lämpötiloissa, lämpötila-alue, joka on edullinen toivotun K-arvon saavuttamiseksi, saadaan kuitenkin rasvoja, jotka eivät enää ole teknillisesti pitemmälle jalostettavissa.

Tapa 2:

Periaatteessa ei myöskään tuota vaikeuksia valmistaa maleiinihappoanhydridistä alkoholien kanssa maleiinihappo-puoliestereitä, jolloin tosin on toimittava tarkkaan määritellyissä olosuhteissa, että jäännösanhydridipitoisuus jää erittäin vähäiseksi ja toisaalta vielä ei muodostu diesteriä. Polymerointiolosuhteissa pyrkivät maleiinihappo-puoliesterit kuitenkin epäsuhteeseen suhteessa maleiinihappo + maleiinihappo-diesteri. Maleiinihappo-diesterit ovat kuitenkin pääreaktion, maleiinihappo-puoliestereiden ja styreenin sekapolymeroituaessa, olosuhteissa käytännöllisesti katsoen inaktiivisia polymeroitumisen suhteen. Tämän johdosta ei tapahdu ainoastaan monomeerihukkaa, vaan jäännösmonomeeripitoisuus häittää myös reaktiota alkeenioksidien kanssa ja myöhemmin lakkahartsissa.

Tapa 3:

Maleiinihappo-puoliestereiden reaktio 1,2-epoksidien kanssa on tosin mahdollinen, tällöin syntyy kuitenkin myös suurimolekyyllisiä ja jopa hartsiutumiseen taipuvaisia tuotteita. Sivureaktio käsittää joko hydrolysoidusta epoksidista tai hydroksyyli-monomeereista peräisin olevien hydroksyyli-ryhmien reaktion maleiinihapon tai sen johdannaisten kaksoissidoksen kanssa. Eräässä työssä, joka on julkaistu

Farbe und Lack, 75, (1969) 523 kuvataan glykolin reaktiota erilaisten maleiinihappo-johdannaisien kaksoissidoksen kanssa.

Tämän sivureaktion tapahtuvan hydratisoivan eetteröinnin vaikutuksesta ei enää samalla tavalla synny polymeroitumiskykyisiä pienimolekyyllisiä yhdisteitä. Niiden molekyylit ovat tosin oleellisesti suurempia kuin toivotuilla hydroksyyliesterillä, niin että nämä voidaan tislamalla poistaa. Termisesti käsittelemällä, jo lievässäkin tislauksessa voimistuu edellämainittu sivureaktio kuitenkin vielä, niin että se johtaa huomattaviin saalishäviöihin.

Yllättäen keksittiin, että edellä esitetyt vaikeudet voitiin voittaa modifioimalla tapaa 1 suorittamalla sekapolymerointi maleiinihappoanhydridin kanssa dispergoimisaineen läsnäollessa. Tämän johdosta voidaan, ilman että muodostuu rasvoja työskennellä noin 150°C:een lämpötiloissa tai niiden yläpuolella ja valita lopputuotteelle sopiva K-arvo. K-arvo on väliltä 16-22, edullisesti väliltä 18-20. Esteröitäessä ei hartsiliuoksen värin laatu käytännöllisesti katsoen lainkaan vaihdingoitu.

Lisäämällä keksinnön mukaista dispergoimisainetta päästään edelleen sellaiseen hienoon sekapolymeerin jakautumiseen, että ei myöskään esteröitäessä alkoholiyli-määrässä, jolloin erään suoritustavan mukaisesti, jossa liuottimeksi lisätään korkealla kiehuvia aromaattisia alkyylilyhdisteitä, syntyy liukoinen puoliesterisekapolymeraatti, yllättäen ei esiinny väliaikaisesti paakkuuntuvia rasvoja, joita ei voitaisi teknisesti edelleen jalostaa. Voidaan tosin käyttämällä enemmän polymerointi-initiaattoria (bentsoyyliperoksidia, atso-isovoihaponitriiliä jne.) myös jo 135°C:ssa valmistaa maleiinihappoanhydridi-styreenisekapolymeerejä, joiden K-arvot ovat 20 tai alemmat. Silti nämä tuotteet eroavat rakenteellisesti keksinnön mukaisten dispergoimisaineiden läsnäollessa valmistetuista tuotteista samalta K-arvo alueelta oleellisesti. Ero on siinä, että anhydridi sekapolymeereja, jotka on valmistettu keksinnön mukaisen dispergoimisaineen läsnäollessa, voidaan ilman vaikeuksia esteröidä niin pitkälle, että käytännöllisesti katsoen anhydridiryhmiä ei ole enää lainkaan mukana, kun taas tuotteissa, joista keksinnön mukaiset dispergoimisaineet puuttuvat, asiantila todennäköisesti ei ole tällainen. Tämä käy ilmi vertailuesimerkistä 3, sillä siellä kuvattu geelin muodostus etoksyloitaessa on katsottava jäännösanhydridiryhmistä johtuvaksi.

Eräs keksinnön mukaisen menetelmän lisäetu on, että voidaan valmistaa suspensioita, joiden kuiva-ainepitoisuus nousee 65 %:iin asti ja jotka vielä ovat viskositeetiltään alhaisia (10 cP 25°C:ssa), kun taas ilman dispergoimisaineita jopa alle 140°C:ssa päästään korkeintaan 50 paino-%:iin kuiva-ainepitoisuuksiin, ilman että esiintyy paakkuuntumista.

Keksinnön kohteena on niin muodoin menetelmä lakkahartsikomponentin valmistamiseksi polttolakkoja varten sekapolymeroimalla vinyliaromaattisia hiilivetyjä, joissa on 8-12 hiiliatomia, maleiinihappoanhydridin kanssa hiilivedyissä ja sen jälkeen osittain esteröimällä yhdenarvoisten alkoholien kanssa ja alkeenioksyloimalla sekapolymeraatti, menetelmän ollessa tunnettu siitä, että sekapolymerointi tapahtuu dispergoimisaineen läsnäollessa, joka koostuu pitkäketjuisten, alifaattisten alkoholien alueelta $C_{10}-C_{20}$ tai tällaisten alkoholien seoksista α, β -tyydyttämättömien karboksyylihappojen estereiden polymeraatista etyleenisesti tyydyttämättömien sekapolymeroituvien yhdisteiden kanssa ja että saatu viskositeettiltaan alhainen suspensio sen jälkeen osittain esteröidään ja alkeenioksyloidaan. Tapauksessa, jolloin liuottimena on korkealla kiehuvia, aromaattisia alkyylilyhdisteitä, muutetaan anhydridisekapolymeraatti osittaisessa esteröinnissä jatkuvasti puhtaaksi hartsiliuokseksi.

Edullisesti tapahtuu sekapolymerointi lämpötiloissa väliltä $120-175^{\circ}\text{C}$.

Lisäetuna keksinnön mukaisella menetelmällä on, että sekapolymeroiminen voi tapahtua myös lämpötila-alueella $140-175^{\circ}\text{C}$, mikä ei tunnetuin menetelmin ole teknillisesti mahdollista.

Jälkeentuleva osittainen esteröinti (pyritään puoliesteröintiin) tapahtuu lisäämällä yhdenarvoisia, edullisesti alifaattisia alkoholeja, joissa on 3-12 hiiliatomia, etenkin glykolin alifaattisia monoetteereitä, lisäten samalla happamia katalyyttejä, edullisesti 0,1-1,0 % fosforihappoa tai sen happamia estereitä ja edullisesti lämpötilavälillä $150-175^{\circ}\text{C}$, jolloin dispergoidut kiinteän aineen osat menevät homogeeniseksi liuokseksi paakkuuntumatta väliaikaisestikkaan kun liuottimena käytetään aromaattista hiilivetyä.

Vinyliaromaattisista hiilivedyistä, joissa on 8-12 ja erityisesti 8-10 hiiliatomia, sopivat maleiinihappoanhydridin reaktio-osapuoliksi sekapolymeroinnissa styrolin ohella rengasalkyloidut styreenit, kuten vinyylitolueenit ja vinyylioksyleenit. Edullisesti käytetään styreeniä.

Keksinnön mukainen dispergoimisaine koostuu pitkäketjuisten alifaattisten alkoholien, joissa on 10-20 edullisesti 12-18 hiiliatomia, α, β -tyydyttämättömien karboksyylihappojen estereiden sekapolymeraatista etyleenisesti tyydyttämättömien sekapolymeroituvien yhdisteiden kanssa.

Sopivia karboksyylihappoestereitä ovat α, β -tyydyttämättömien mono- ja dikarboksyylihappojen (kuten akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon ja fumaarihapon) esterit pitkäketjuisten alifaattisten alkoholien kanssa alueelta $C_{10}-C_{20}$, edullisesti $C_{12}-C_{18}$ ja erityisen edullisesti tällaisten alkoholien sekoitusten kanssa. Etyleenisesti tyydyttämättöminä sekapolymeroituvina yhdisteinä voidaan käyttää alkyyleinejä, kuten α -olefiineja, joissa on 2-6 hiiliatomia, alifaattisia ja aromaattisia vinyylilyhdisteitä, kuten propyleeniä, isobutyleeniä, sekä styreeniä ja sen rengas- ja/tai sivuketjualkyloituja johdannaisia.

Reaktioväliaineena, johon lähtöainekomponentit liukenevat käytetään korkeammalla kiehuvia aromaattisia yhdisteitä, kuten metyylietylibentseenia, mesityleeniä, kumeenia ja pseudokumeenia tai tällaisten aromaattisten yhdisteiden seoksia. Reaktio voi tapahtua myös bentseenissa, toluenissa tai ksyleenissä. Käytettäessä näitä matalalla kiehuvia aromaattisia yhdisteitä täytyy reaktio tosin saattaa tapahtumaan mahdollisesti paineen alaisena.

Edelleen keksittiin yllättäen, että korvaamalla korkealla kiehuva aromaattinen alkyylilyhdiste mahdollisesti täydellisesti aromaattisista hiilivedyistä vapaalla korkealla kiehuvalle hiilivetyjakeella, esimerkiksi kerosiini-jakeella, joka normaalipaineessa kiehuu välillä $170-230^{\circ}\text{C}$, ei voitu suorittaa ainoastaan styreenin sekapolymerointia maleiinihappoanhydridin kanssa, vaan myös molemmat muut jälkeinpäin seuraavat menetelmävaiheet - puoliesteröinti ja alkeenioksylointi - dispersiossa. Lisäetu, minkä työskentely pääasiallisesti aromaattisista yhdisteistä vapaassa hiilivedyissä väliaineena tarjoaa, on että puoliesteröinnissä ja alkeenioksyloinnissa muodostuvat kiinteät ainehiukaset saadaan pieninä helposti suodattamalla. Loput korkealla kiehuvista hiilivedyistä voidaan poistaa pesemällä jälkeinpäin matalalla kiehuvilla hiilivedyillä, niin että lakkahartsikomponentti voidaan ottaa kiinteänä hartsina talteen ilman kuivauskustannuksia.

Tämä keksinnön mukaisen menetelmän edullinen sovellutusmuoto lakkahartsikomponentin valmistamiseksi polttolakkoja varten sekapolymeroimalla vinyyliaromaattisia hiilivetyjä, joissa on 8-12 hiiliatomia, maleiinihappoanhydridin kanssa hiilivedyissä jäsennettynä osittain esteröimällä yksiarvoisten alkoholien kanssa ja alkeenioksyloimalla sekapolymeraatti, jolloin kaikki kolme menetelmän vaihetta tapahtuvat dispergoimisaineen, joka koostuu pitkäketjuisten alifaattisten alkoholien alueelta $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ tai tällaisten alkoholien seosten α, β -tyydyttämättömien karbonihappoestereiden sekapolymeraatista etyleenisten tyydyttämättömien sekapolymeroituvien yhdisteiden kanssa, on myös tunnettu siitä, että sekapolymeroinnin suorittamiseksi ja myös puoliesteröinnin ja alkeenioksyloinnin suorittamiseksi dispersiossa reaktioväliaineeksi lisätään korkealla kiehuvia hiilivetyjä, jotka ovat pääasiallisesti vapaat aromaattisista yhdisteistä.

Oli yllättävää, että käytettäessä hiilivetyjä, jotka ovat pääasiallisesti vapaat aromaattisista yhdisteistä, suspensio-olotila voidaan ylläpitää kaikissa kolmessa menetelmävaiheessa, vaikkakin nestemäisen faasin polaarisuus toisessa vaiheessa esteröintiin vaadittavan alkoholin lisäyksen johdosta lisääntyy, jolloin alkoholia täytyy lisätä pieni ylimäärä riittävän esteröitymisasteen saavuttamiseksi, sekapolymerin liukoisuuden ei-polarisiin neste-

siin ensimmäisestä kolmanteen vaiheeseen lisääntyessä voimakkaasti. Toisaalta täytyy dispergoimisaineen olla sovitettu vastaamaan kulloistakin polaarisuuseroa dispersiofaasin ja jatkuvan faasin välillä.

Keksinnön mukaisen dispergoimisainetyypin käyttökelpoisuus kolmatta vaihetta varten käy selvästi ilmi siitä, että puoliesteripolymeeriä alkeenioksyloitaessa tapahtuu myös osittain dispergoimisaineen alkeenioksyloitumista. Sitä vastoin ei ensimmäiseen tai toiseen vaiheeseen voida lisätä etukäteen alkeenioksyloitua dispergoimisainetta, koska se esteröityen reagoisi polymeerin anhydridi-ryhmien kanssa ja johtaisi täydelliseen verkkoutumiseen (geelin muodostukseen).

Reaktioväliaineena käytetään ei-polaarisia nesteitä, kuten n- ja iso-parafiineja sekä niiden seoksia, kuitenkin myös teknisiä hiilivetyseoksia, joilla on alhaiset aromaattisten yhdisteiden- ja olefiinipitoisuudet. Edullisesti käytetään korkeammalla kiehuvia hiilivetyjä, varsinkin näiden hiilivetyjen teknisiä seoksia, sellaisina kuin ne esiintyvät esimerkiksi kerosiinissa, jolloin kerosiinifraktio kiehuu $170-280^{\circ}\text{C}$:ssa, edullisesti $170-230^{\circ}\text{C}$:ssa, normaalipaineessa, aromaattisten aineiden pitoisuuden ollessa noin 15 tilavuus-% ja olefiinipitoisuuden ollessa noin 2 tilavuus-%. Aromaattiset yhdisteet ja olefiinit kiehuvat samalla kiehumaa-alueella kuin alifaattiset hiilivedyt. Korkeammalla kiehuvat hiilivedyt ovat edullisempia, koska reaktiolämpötiloissa voidaan toimia normaalipaineessa. Periaatteessa voidaan reaktio kuitenkin saattaa tapahtumaan myös ylipaineessa.

Keksinnön mukaisesti valmistetut hydroksyylihartsit ovat kirkkaina tai pigmentoituina osoittautuneet arvokkaiksi perushartseiksi tai komponenteiksi korkealaatuisia, lämmössä kovettuvia lakkahartsipäällysteitä varten. Niitä voidaan edullisesti sekoittaa tavallisiin kaupallisesti saataviin melamiinihartseihin, joskin niitä voidaan menestyksellisesti käyttää sellaisenaankin. Isosyanaateilla voidaan tämäntyyppisiä hartseja kovettaa huoneenlämpötilassa, kun alkoholit liuotinsysteemissä vaihdetaan estereihin, eettereihin jne. Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavin esimerkein.

Esimerkit 1-3 ovat esimerkkejä tekniikan tasosta, ja ne on otettu mukaan vertailun vuoksi.

Esimerkki 1

404 g seosta, jossa on korkealla kiehuvia aromaattisia yhdisteitä kiehumaväliltä $150-170^{\circ}\text{C}$ (DEASOL), kuumennetaan 150°C :seen. Tähän seokseen annostellaan huoneenlämpötilassa moolisuhteessa 1:1 nestemäistä maleiinihappoanhydridiä ja styreeniä johon on liuotettu 1,0 paino-% bentsoyylipereksidia las-

kettuna maleiinihappoanhydridin ja styreenin painosta, nopeudella 2 moolia tunnissa. Reaktiolämpö johdetaan pois palautusjäähdyttämällä aromaattista seosta.

Heti annostelun alkaessa näkyy saostuvaa polymeeriä samennuksena. Jo kymmenen minuutin kuluttua on kuitenkin muodostunut lasimainen sitkeä rasva, joka tarttuu astian seinämiin ja kasaantuu sekoittimeen. Tätä reaktioseosta ei voida teknisesti taloudellisesti edelleen jalostaa.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistetaan, kuitenkin käyttäen 135°C :een lämpötila ja lisäten heksaania. Reaktiolämpö johdetaan pois lauhduttamalla heksaani. Muutamien minuuttien kuluttua syntyy samennus ja lisäästä jatkettaessa muodostuu erikokoisia kiinteitä osasia, jotka eivät vielä suoraan tartu toisiinsa. Noin 60 minuutin kuluttua, kun annostellun monomeerin suhde korkealla kiehuvaan aromaattiseen yhdisteeseen on noin 1:1, tapahtuu myös tässä paakkuuntumista.

Esimerkki 3

Menetellään esimerkin 2 mukaisesti, kuitenkin niin, että monomeerin lisäys lopetetaan, kun monomeerin painosuhte käsiteltävään korkealla kiehuvaan aromaattiseen yhdisteeseen on $= 1:2$ (30 minuutin kuluttua). Reaktioseokseen lisätään tunnin sisällä 448 g 2-butoksietanolia. Seos kuumennetaan sitten 170°C seen. Se kulkee tällöin rasvoittumisalueen läpi jota voidaan suoraan edelleen käsitellä.

Tämän tuotteen K-arvo on 18. Otetaan näytteitä: 3h:n kuluttua näyte a, 8 h:n kuluttua näyte b. Senlisäksi jälkiesteröidään näytettä a vielä 5 tuntia 200°C :ssa - näyte c.

Kaikki kolme näytettä hyytelöityvät seuraavassa alkeenioksyloinnissa. Näytteen c kovassa jälkiesteröinnissä syvenee väri jo huomattavasti. Kovempia olosuhteita ei siis voida käyttää, kun on valmistettava ei ainoastaan hyytymättömiä vaan myös vaaleita hydroksyylihartseja. Vaikkakin anhydridisekapolymerin K-arvo siis on pienempi kuin 20, sitä ei voida riittävästi esteröidä.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksinnön mukaista menetelmää ja esimerkki 4, 5a,b,c ja d sekä 6 ja 7 kuvaavat lakkahartsiliuoksen valmistusmenetelmää, kun taas 8 ja 9 kuvaavat hartsijauheen talteenottoa.

Esimerkki 4

1. vaihe:

Sekoitinkattilaan, jonka käyttöpaine on vähintään 5 aty, pannaan 213 kg korkealla kiehuvaa aromaattisten yhdisteiden seosta, jonka kiehumaväli on $150-170^{\circ}\text{C}$ (DEASOL) ja 2,02 kg kiinteätä dispergointiainetta, joka koostuu isobutyleeni-maleiinihappopuoliesteri-sekapolymeraattista seoksen kanssa, jossa on alkoholi-komponenttina $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Alfoleenia (alifaattisia alkoholeja).

Tämä seos lämmitetään 150°C :een ja siihen lisätään tasaisesti yhden tunnin aikana seuraavat aineet:

104 kg styreenia

98 kg maleiinihappoanhydridiä

2,02 kg bentsoyyliperoksidia.

Annetuissa reaktio-olosuhteissa muodostuu miltei kvantitatiivisesta reaktiosta viskositeetiltaan alhainen, koaguloitumispaakuista vapaa polymeeri-suspensio, jota pidetään monomeerilisäyksen päättymisen jälkeen vielä 2 tuntia 150°C :ssa. Sekapolymeerin K-arvo on 18.

2. vaihe:

Näin saatuun suspensioon, joka vielä on reaktiolämpötilassa, syötetään tunnin kuluessa edelleen sekoitus, jossa on:

224 kg 2-butoksietanolia, ja

0,8 kg fosforihappoa.

Nyt alkavassa osittaisessa esteröintireaktiossa muuttuu suspensioitu, polymeerinen kiinteä aine vähitellen - käymättä rasva-alueen kautta - likimain kirkkaaksi hartsiliuokseksi. 3 tunnin esteröimisaikana poistetaan 2-3 kg reaktiovettä.

3. vaihe:

Vaiheesta 2 saatu reaktiotuote jäädytetään 75°C :een ja siihen lisätään 26,6 kg 50 %:sta, vesipitoista dimetyyliformamidi-liuosta.

Tähän sekoitukseen syötetään 30 minuutin aikana 88 kg etyleenioksidia, jolloin reaktiolämpötila pidetään välillä $75-85^{\circ}\text{C}$. Etoksylointiaika on 5,5 tuntia. Tämän jälkeen ylimääräisen etyleenioksidin annetaan haihtua, jolloin lopuksi käytetään tyhjää 0,1 ata. Näin saadulle aktiiviselle hydroksyylihart-sille, noin 460 kg suoritetaan hartsikemiassa tavalliset testit.

Kuiva-ainepitoisuus: noin 50 %

Viskositeetti : 900 cp 50°C :ssa

Happoluku : 5

Jodi-väriluku : 3-4

Polttolakan muodostamiseksi sekoitettiin reaktiotuote melamiinin (Maprenal RT) kanssa suhteessa 85:15.

Käyttöteknilliset tulokset on esitetty taulukossa 1.

Lisäämällä dispergoimisainetta saadaan siis anhydridipolymeeri rakenteeltaan sellaisena, että K-arvon ollessa = 18, on esterointi vaikeuksitta suoritettavissa.

Esimerkki 5

Esimerkin 4 mukainen menettely toistetaan, kuitenkin niin että etoksylointi keskeytetään jo 4 tunnin kuluttua. Tuotteen arvot ovat tällöin seuraavat:

Kuiva-ainepitoisuus: noin 49 %
Viskositeetti : 950 cP 50°C:ssa
Happoluku : 20,7
Väriluku (jodi) : 2-3

Tämän hartsin lakkatekniset arvot testataan sekoitettuna melamiinihartsin kanssa (Maprenal RT) ja ilman melamiinilisäystä erilaisissa poltto-olosuhteissa.

- a) Ilman melamiinihartsilisäystä 180°C:ssa 30 minuutin aikana
- b) 10 %:in melamiinihartsilisäyksellä 180°C:ssa 30 min. aikana
- c) 10 %:in melamiinihartsilisäyksellä 130°C:ssa 30 min. aikana
- d) 30 %:in melamiinihartsilisäyksellä 130°C:ssa 30 min. aikana

Kun polttaminen suoritettiin 130°C:ssa, oli lakkakalvon kemiallisessa kestävydessä toivomisen varaa. Kun melamiinin osuus nostettiin 30 %:iin las-ki puolestaan elastisuus alle toivotun arvon. Nyt keksittiin yllättäen, että päästään lakkakalvoihin, jotka ovat hyvin kemikaaleja kestäviä ja joiden sekä kovuus että elastisuus ovat käytännön vaatimien vähimmäisarvojen yläpuolella, kun alkeenioksylointi viedään niin pitkälle, että happoluku laskee alle yhden ja sen jälkeen seoksen happoluku nostetaan fosforihappoa lisäämällä arvoon, joka on vähintään 12. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Valkolakan, jossa pigmenttisuhte TiO_2 :hartsin

= 0,75:1, lakkatekniset arvot

Esim. Koe	Hydroksoyli- hartsin/mela- miini (Maprenal RT)	Happo- luku	Poltto- olosuhteet min. $^{\circ}\text{C}$	Erichsen- syvyysarvo	Hila- leikkaus	Super- bentsii- niä vas- taan	Kestävyys Alkohol- bentsii- liaro- maattis- ten yhdis- teiden se- oksia vas- taan	Kovuus König'in mukaan	Kiilto langen mukaan
4	85:15	5	30	180	5,8	1	+	126	88
5	100:0	20	30	180	7,0	1	+	134	97
b	90:10	20	30	180	4,7	1	+	148	92
c	90:10	20	30	130	6,5	1-2	0	124	98
d	70:30	20	30	130	0,6	+	+	152	96
7	70:30	2,1/18*	30	130	5,6	1-2	+(+)**	149	104

Merkkien selitykset: + täysin kestävä

0 lievästi turvonnut

0 turvonnut, mutta ei liuennut

- liuennut

* happoluku, laskettuna kiinteästä hartsista, sen jälkeen kun hartsiliuokseen on lisätty fosforihappoa

** miltei täydellinen

Esimerkki 6

Esimerkin 4 mukainen menettely toistetaan, käyttäen kuitenkin esteröimisvaiheessa 2-butoksietanolin asemesta

74 kg n-butanolia ja

0,8 kg fosforihappoa.

Esteröimisreaktion loputtua laimennetaan edelleen

93 kg:lla n-butanolia

samanaikaisesti jäähdyttäen.

Kolmannessa vaiheessa etoksyloitiin happolukuun 4 liuoksessa. Hartsiliuoksen ominaisarvot ovat nyt seuraavat:

Kuiva-ainepitoisuus : noin 50 %

Viskositeetti : noin 2000-3000 cP 25°C:ssa

Happoluku : 8 laskettuna kiinteästä hartsista

Jodi-väriluku : 2-3.

Polttolakkojen muodostamiseksi sekoitettiin hartsiliuosta melamiinin (Maprenal/TTX) kanssa eri suhteissa.

Käyttötekniset arvot on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Esimerkin 6 mukaisen kirkkaan lakan lakkatekniset arvot

Sekoitusuhde Harts/melamiini	Poltto-olosuhteet min. °C	Erichsen- syvyysarvo	Hilaleikkaus Kovuus könig'in mukaan	Kalvon ominaisuudet	Kestävyys superbent- siiniä vas- taan	
80:20	30	130	6,7	1,2	185	+
75:25	30	130	6,7	2	185	+
90:10	30	180	6,5	1	186	+
85:15	30	180	4,6	1-2	188	+

Merkkien selitys: + kestävä

Esimerkki 7

Esimerkki 4 toistettiin mutta etoksylointia jatkettiin niin pitkälle, että liuoksen jäännöshappoluku oli laskenut noin arvoon 1.

Senjälkeen nostettiin hartsiliuoksen happoluku lisäämällä fosforihapon liuosta alkoholissa tai jossain muussa orgaanisessa liuottimessa takaisin ja jopa arvoon 9 ennen melamiinin ja pigmentin mukaansekoittamista.

Hartsiliuoksen ominaisuudet ovat:

Kuiva-ainepitoisuus : noin 50 paino-%

Viskositeetti : 800 50°C:ssa

Happoluku : 18, laskettuna kiinteästä hartsista

Jodiluku : 3

Lakan ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

Seuraavat esimerkit on suoritettu käyttäen reaktioväliaineena korkealla kiehuvia hiillivetyjä, jotka ovat pääasiallisesti vapaat aromaattisista yhdisteistä.

Esimerkki 8

420 g kerosiinia, joka sisältää 20 tilavuus-% aromaattisia yhdisteitä ja 3 tilavuus-% olefiineja ja johon on lisätty 2 g iso-buteenimaleiinihappo $n-C_{12}-C_{18}$ puoliesterisekapolymerisaattia, kuumennetaan 165°C:seen. Tähän liuokseen annostellaan yhden tunnin aikana 104 g styreeniä, 98 g maleiinihappoanhydridiä ja 4 g bentsoyyliperoksidia (40 %:sena suspensiona) tasaisesti, jolloin lämpötila aluksi nousee noin 5°C. Yhden lisätunnin jälkireaktion jälkeen reaktiolämpötilassa nostetaan lämpötila 175°C:een ja lisätään yhden tunnin aikana sekoitus, jossa on 118 g 2-butoksietanolia (butyyliglykolia) ja 0,8 g 89 %:sta fosforihappoa tasaisesti annostellen. Annetaan reaktiosekoituksen, jossa sekopolymeeri edelleen on dispergoituneessa muodossa, edelleen reagoida kaksi tuntia 175°C:ssa, lisätään sitten jälkiesteröintiä varten 18,5 g n-butanolia jäädyttämällä samalla 120°C:een ja pidetään yksi tunti tässä lämpötilassa. Senjälkeen jäädytetään 90°C:een, lisätään seos, jossa on 10 g dimeyyliiformamidia ja 10 g vettä ja senjälkeen yhden tunnin aikana 116 g propyleenioksidia ja annetaan jälkireagoida 8 tuntia 95°C:ssa. Reaktioseos koostuu nyt heinojakoisista mikrohelmistä ja nestefaasista. Kiinteä aine erotetaan suodattamalla nestefaasista ja pestään petrolieetterillä. Kuivaamisen jälkeen saadaan kiinteä hartsi, jonka happoluku on 4,5 ja sulamispiste väliltä 100-115°C.

Esimerkki 9

840 g kerosiinia, (kokoomus kuten esimerkissä 8) johon on lisätty 8 g styreeni-maleiinihappo $n-C_{12}-C_{18}$ puoliesterisekapolymerisaattia, kuumennetaan

165°C:een. Tähän liuokseen annostellaan tasaisesti yhden tunnin aikana 208 g styrolia, 196 g maleiinihappoanhydridiä ja 8 g bentsoyyliperoksidia (40 %:na suspensiona), jolloin lämpötila aluksi nousee noin 5°C. Yhden tunnin jälki-reaktioajan jälkeen 170°C:ssa nostetaan lämpötila 175°C:seen ja lisätään yhden tunnin aikana seos jossa on 236 g butyyliglykolia ja 1,6 g 89 %:sta fosforihappoa tasaisesti annostellen. Reaktiosekoituksen, jossa sekapolymeeri edelleen on dispergoituneessa muodossa, annetaan reagoida edelleen 2 tuntia 175°C:ssa, lisätään sitten jälkiesteröintiä varten 37 g n-butanolia samalla jäähdyttäen 120°C:een ja pystytetään yksi tunti tässä lämpötilassa. Senjälkeen jäähdytetään 80°C:een, lisätään seos, jossa on 20 g dimetyyliformamidia ja 20 g vettä ja lisätään yhden tunnin aikana 176 g etyleenioksidia ja annetaan jälkireagoida 6 tuntia 75°C:ssa. Kiinteän aineen erottaminen tapahtuu kuten esimerkissä 1. Kiinteän hartsin happoluku on 3 ja sulamisalue väliltä 110-125°C.

Näin saatuja kiinteitä hartseja voidaan - mahdollisesti pigmentoinnin jälkeen sulatteessa ja sopivien kovettimien lisäämisen jälkeen - käyttää elektrostaattiseen jauhepäällälystykseen.

Poltto-ominaisuudet ovat tällöin esim. 180°C/30 min.

Patenttivaatimus:

Menetelmä esteröintituotteiden valmistamiseksi sekapolymeroimalla 8-12 hiiliatomia sisältäviä vinyyliaromaattisia hiilivetyjä maleiinihappoanhydridin kanssa aromaattisessa hiilivedyssä ja sen jälkeen osittain esteröimällä sekapolymerisaatti yksiarvoisilla alkoholeilla ja alkeenioksyloimalla se, t u n n e t t u siitä, että sekapolymerisaatio suoritetaan 120-175°C:ssa dispergointiaineen läsnäollessa, joka on saatu sekapolymeroimalla (a) isobutyleeni tai styreeni ja (b) maleiinihapon puoliesteri pitkäketjuisten, 12-18 hiiliatomia sisältävien alifaattisten alkoholien seoksen kanssa.

Patentkrav:

Förfarande för framställning av förestringsprodukter genom sampolymerisation av vinylaromatiska kolväten med 8-12 kolatomer med maleinsyraanhydrid i ett aromatiskt kolväte och därefter genom partiell förestring av sampolymerisatet med envärda alkoholer och alkenoxylering av det, k ä n n e t e c k n a t därav, att sampolymerisationen utförs vid 120-175°C i närvaro av ett dispergeringsmedel, vilket har erhållits genom en sampolymerisation av (a) isobutylen eller styren, med (b) en halvester av maleinsyra och en blandning av långkedjade, alifatiska alkoholer med 12-18 kolatomer.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 054 074 (C 08 f 27/12). USA(US) 2 676 934 (260-28,5), 3 342 787 (260-78,5).